

滇产植物的皂素成份研究Ⅳ.

Ⅳ. 中药三七的两种皂甙(1)*

伍明珠

(中国科学院昆明植物研究所)

摘 要

我们从三七 (*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen) 根中分离得皂甙A和皂甙C。根据熔点、比旋光度及元素分析、红外、核磁证明皂甙A与S. Shibata^[1]等从同属植物人参 (*Panax ginseng*) 中分离得到的Ginsenoside-Rg₁ (6,20-di-O-β-D-glucosyl-20S-Protopanaxatriol) 是同一化合物; 皂甙C与Ginsenoside-Rb₂^[2] (20S-Proto-panaxadiol-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→2)-β-D-glucopyranoside)-20-O-α-L-arabino-pyranosyl (1→6)-β-D-glucopyranoside) 是同一化合物。

三七 (*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen) 又名田七, 金不换, 是五加科人参属植物, 为我国著名中药, 驰名世界。在医药上用为: 滋补强壮、止血化痰、消肿止痛、治气血虚弱、跌打损伤、内出血等。

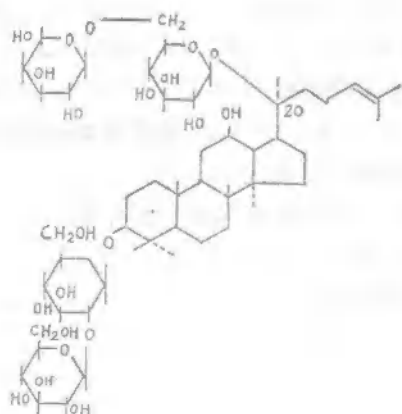
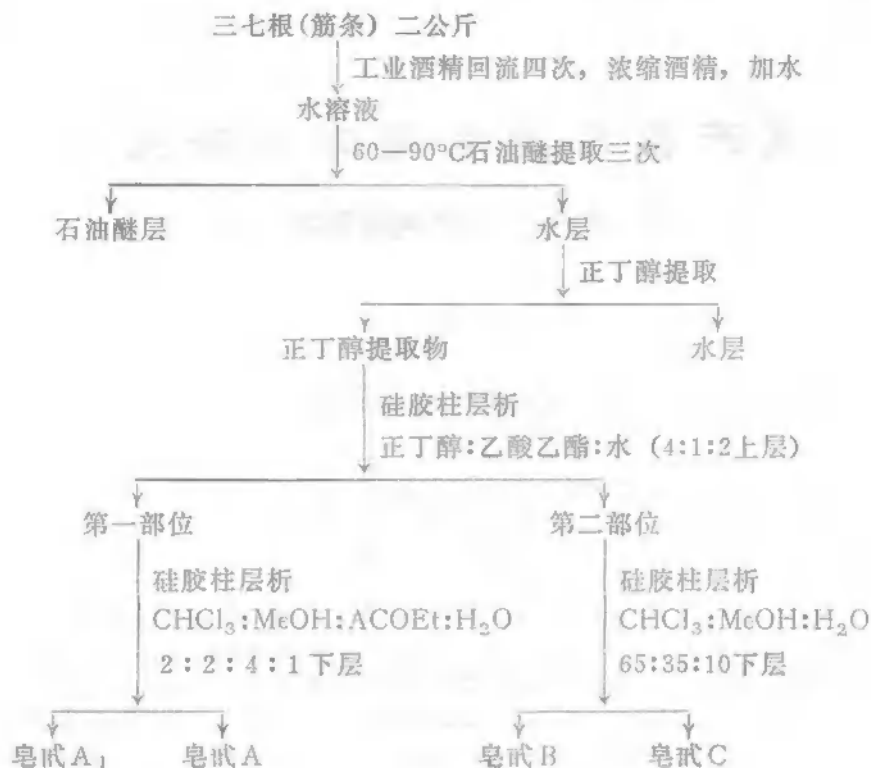
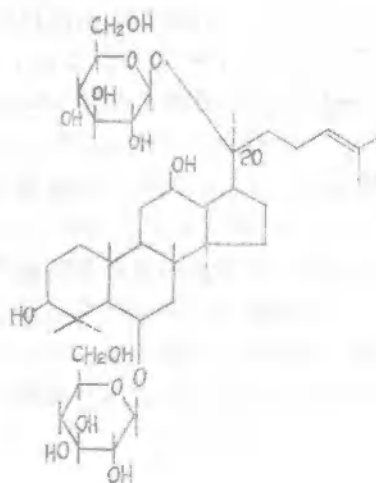
1937年朱任宏等^[3]进行三七化学工作时, 获得两种皂甙: 三七皂甙A (Arasaponin A), 水解后得三七皂甙元A (Arasapogenin A); 三七皂甙B (Arasaponin B), 水解后得三七皂甙元B (Arasapogenin B), 此甙元B即人参二醇。1971年、1974年日本柴田承二、难波恒雄等分别报道了三七皂甙的薄层层析^[4,5], 1977年H. Otsaka等报告^[6]应用点滴逆流层析法分析三七含人参皂甙Rg₁、Rc、Rb₁, 最近魏均娴等报告从三七中分到槲皮素和β谷甾醇葡萄糖甙, 及三种待确证的皂甙^[9]。

我们在1963年与1975年应用薄层层析, 证明了三七根中有多种皂甙存在, 且与人参皂甙类似, 将其皂甙经酸水解, 得到人参二醇和人参三醇^[7]。

现在报告三七根中皂甙的分离以及皂甙A、C的鉴定。

*1979年5月6日收到, 本研究 I—III 报见1964—1965年《药学报》

本工作得到周俊、黄伟光同志的帮助和指导, 秦润保同志作元素分析, 王德祖、丁靖凯二同志作核磁共振 (NMR), 红外光谱 (IR)。均此致谢。

Ginsenoside- R_{b2} Ginsenoside- R_{g1}

皂甙A: $C_{42}H_{72}O_{14} \cdot 2H_2O$ m.p. $194^{\circ}-196^{\circ}C$ $[\alpha]_D + 28.5 \pm 3^{\circ}$ ($C=0.7$ 吡啶), 红外光谱显示在 $3400cm^{-1}$ 有强的羟基吸收峰, $1620cm^{-1}$ 有双键, $1015cm^{-1}$, $1040cm^{-1}$, $1075cm^{-1}$, $890cm^{-1}$ 为 $\beta-D$ -一呋喃糖甙的特征吸收峰。此化合物用酸水解, 所得甙元与人参三醇 (Panaxatriol) 一致, 水解液经 $BaCO_3$ 中和后, 纸层析只检查出葡萄糖。A 的乙酰化合物 $C_{62}H_{92}O_{24}$ m.p. $242^{\circ}-243^{\circ}C$, 红外光谱无羟基吸收峰, 在 $1740cm^{-1}$, $1760cm^{-1}$, $1225cm^{-1}$, $1248cm^{-1}$ 有强乙酰基吸收峰。核磁共振谱除在 $\delta 0.946-1.174$ 显示 6 个甲基外, 尚有 $\delta 1.585$, 1.643 (各 3 H 单峰) 示为侧链双键旁两个甲基, $\delta 2.007$, 2.029 , 2.093 示有十个乙酰基。以上理化及光谱数据均与 S. Shibata 等从同属植物人参 (Panax ginseng) 中分离到的 Ginsenoside-Rg₁ 相符^[1]。

皂甙C: $C_{53}H_{90}O_{22} \cdot 4H_2O$, $[\alpha]_D + 2.95^{\circ}$ ($C=1.35$ 甲醇), m.p. $200-202^{\circ}$ 红外光谱在 $3400cm^{-1}$ 至 $3600cm^{-1}$ 显示出强的羟基吸收峰, $1630cm^{-1}$ ($C=C$) 在 $1025cm^{-1}$, $1040cm^{-1}$, $1072cm^{-1}$, $890cm^{-1}$ 示为 $\beta-D$ -一呋喃糖甙特征峰。C 甙用酸水解, 甙元与已知人参二醇 (Panaxadiol) 一致。水解液用 Ag_2CO_3 中和后纸层析检查为葡萄糖和阿拉伯糖。此甙用 50% 醋酸处理, 得到单一白色粉末, 其熔点、比旋光度、薄层层析的 R_f 值均与文献^[8] 报导的 Prosapogenin 一致, 即有两个葡萄糖保留在人参二醇 C_3 位上, 而 $C_{20}-OH$ 已被 50% 醋酸水解^[2]。皂甙C 用 Hakomori 法^[2] 甲基化得到白色粉末, $C_{66}H_{116}O_{22}$ m.p. $88^{\circ}-92^{\circ}C$, 其红外光谱在 $3450cm^{-1}$ 处仍显示出羟基吸收峰, 核磁共振谱亦表示在 $\delta 1.963$ 处有一个羟基可被重水交换。它是在 C_{12} 位上羟基^[2]。综上所述, 皂甙C 与 R_{b2} 是同一化合物^[2]。

实 验 部 分

熔点以微量熔点仪测定 (未经校正)。红外用 IR-450 型红外光谱仪; 核磁共振谱用 WH-90 型核磁共振波谱仪; 薄层层析用硅胶 G 板; 溶剂系统: 1. 正丁醇: 乙酸乙酯: 水: (4:1:2 上层); 2. 正丁醇: 醋酸: 水 (4:1:5 上层); 3. 氯仿: 甲醇: 水 (65:35:10 下层); 4. 氯仿: 乙醚 (6:4); 6. 氯仿: 甲醇: 乙酸乙酯: 水 (2:2:4:1)。显色剂: 1. 醋酐: 硫酸 (12:1); 2. 10% H_2SO_4 。纸层析用 Whaterman NO 1。显色剂: 邻苯二甲酸苯胺。

一、分离提取:

市售三七根 (商品名: 筋条) 两公斤用热工业酒精回流提取 4 次, 每次 4 小时。合并提取液, 真空回收乙醇, 残渣以石油醚提取 3 次, 水溶液再以正丁醇提取 4 次合并后浓缩至干, 得到正丁醇提取物 227 克, 用甲醇溶解后, 以丙酮沉淀, 产物 197.5 克 (粗皂甙)。粗皂甙 50 克用硅胶柱层析 (溶剂 1) 获得两大部分, 第一部分再用硅胶柱层析 (溶剂 5) 反复制备纯后获得皂甙 A₁ 和 A; 第二部分硅胶柱层析 (溶剂 3) 获得皂甙 B 和 C。

二、皂甙A的鉴定:

1. 皂甙A: 从 $CHCl_3-MeOH$ 中得白色粉末, m.p. $194^{\circ}-196^{\circ}C$, $[\alpha]_D + 28.5 \pm 3^{\circ}$

($C=0.7$ 吡啶)。红外光谱强吸收 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3400 cm^{-1} (OH), 1620 cm^{-1} , ($C=C$) 1015 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , 890 cm^{-1} (β -D-呋喃糖甙)。元素分析: $\text{C}_{42} \text{H}_{72} \text{O}_{14} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 计算值(%): C 60.26; H 9.15。分析值(%): C 59.98; H 9.15。

2. 皂甙 A 的十乙酰化合物: 称取皂甙 A 60mg 加入 3 ml 吡啶, 15ml 醋酐在室温下静置 24 小时, 倾入冰水中, 乙醚提取, 水洗乙醚层, 浓缩乙醚, 用氯仿—乙醇重结晶, 得针状结晶 m.p. 242° — 243°C , 红外光谱强吸收 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 无羟基吸收峰, 1740 cm^{-1} , 1760 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} (OAc)。核磁共振谱 (CDCl_3 TMS 为标准), δ 0.946 (9 H), 1.017 (6 H), 1.74 (3 H) — $\begin{array}{c} | \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \end{array}$ (全部单峰); — $\begin{array}{c} | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \end{array}$ — CH_3 ; δ 1.585, 1.643 (各为 3 H 单峰) — $\begin{array}{c} | \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$; δ 2.007 (12 H), 2.028

(15 H), 2.093 (3 H) (所有单峰)。元素分析: $\text{C}_{62} \text{H}_{92} \text{O}_{24}$; 计算值(%): C 60.97, H 7.59; 分析值(%): C 60.93, H 7.39。

3. 皂甙 A 的水解: 皂甙 A 46.6 毫克加入 5% H_2SO_4 (50% 含水乙醇) 8 毫升在 90°C 水浴上回流 6 小时, 用水稀释后用乙醚提取, 并用水洗乙醚层, 浓缩乙醚至干。经薄层层析 (溶剂 4) 检查, R_f 值与人参三醇一致。水解液用 BaCO_3 中和、过滤、真空干燥后用 Whaterman NO 1 滤纸上行层析 (溶剂 2.3), 与标准葡萄糖比较, 示为葡萄糖。

三、皂甙 C 的鉴定:

1. 皂甙 C, 从 EtOH—BuOH (1:5) 中得到白色粉末 m.p. 200° — 202°C [α] $_D$ $+2.95^\circ\text{C}$ ($C=1.35$ 甲醇)。红外光谱强吸收 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3400 cm^{-1} , 3600 cm^{-1} (OH), 1630 cm^{-1} ($C=C$), 1025 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} (890 cm^{-1} (β -D-呋喃糖甙)。元素分析: $\text{C}_{53} \text{H}_{90} \text{O}_{22} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; 计算值(%): C 55.23, H 8.58; 分析值(%): C 55.14, H 8.42。

2. 皂甙 C 的盐酸水解: C 15mg 取 4 NHCl 2 毫升和 50% 二氧陆环 3 毫升在水浴上加热 4 小时后, 加水以 CHCl_3 提取, 提取物用薄层层析检查, 桔黄色斑点的 R_f 值与人参三醇一致, 水解溶液部分用 Ag_2CO_3 中和, 过滤, 真空干燥, 用纸层折与标准 L+阿拉伯糖, 葡萄糖比较, 检查出葡萄糖和阿拉伯糖。

3. 皂甙 C 的醋酸部分水解: C 以 50% AcOH 在 70°C 水浴上回流 4 小时形成沉淀, 过滤, 并用水洗, 干燥后在 CHCl_3 —MeOH 中得白色粉末, m.p. 264° — 266°C [α] $_D$ -20.0° ($C=0.64$ 吡啶)。红外光谱强吸收 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3360 cm^{-1} (OH), 1620 cm^{-1} ($C=C$), 薄层层折 (溶剂 3): R_f : 0.50。

4. 皂甙 C 的甲基化: 根据 Hakomori 的方法得到 C 甙——十三甲基醚, m.p. $+88^\circ$ — 92°C , 红外光谱强吸收 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3450 cm^{-1} (OH), 1630 cm^{-1} ($C=C$), 2830 cm^{-1} ,

1435cm^{-1} ($\text{O}-\text{CH}_3$)；核磁共振谱 CDCl_3 溶剂： δ 0.86—1.1 ($3\text{H} \times 5\text{CH}_3$) 1.40 ($3\text{H} \times \text{CH}_3$) 1.59 ($3\text{H} \times \text{CH}_3$) 1.78 ($3\text{H} \times \text{CH}_3$) 3.34—3.63 ($3\text{H}_1 \times 13\text{OCH}_3$)。
元素分析： $\text{C}_{66}\text{H}_{116}\text{O}_{22}$ ，计算值(%)：C 62.83，H 9.20；分析值(%)：C 62.62，H 9.07。

参 考 文 献

- [1] Y. Nagai, O. Tanaka, and S. Shibata, *Tetrahedron*, 27:881 (1971)
- [2] S. Sanada, N. Kondo, J. Shoji, O. Tanaka, and S. Shibata, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 22: 421 (1974)
- [3] 赵承琅、朱任宏：中药三七之两种皂甙 1. *Chin. J. Physiol*, 12(1) 59—66, (1937)
- [4] 安藤利夫、田中治、柴田承二：药用入参及有关生药皂甙元及皂甙的比较。生药学杂志，25(1)：28, (1971)
- [5] 难波恒雄、吉崎正雄、富森毅：人参及其近缘生药的化学以及生物化学的品质评价。药学杂志 94 (2) 252—260 (1974)
- [6] Hideaki Otsaka, Yukio Morita, Yukio Ogihara, Shoji Shibata, *Planta Med.* 32(1) 9—17 (1977)
- [7] 云南省植物研究所：人参属植物的三萜成份和分类系统、地理分布的关系。植物分类学报 13 (2) 29—48 (1975)
- [8] S. Shibata, T. Ando, and O. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) 14, 1157 (1966)
- [9] 魏均炯等1978年上海地区药学会论文摘要。

STUDIES ON THE SAPONINS COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN IV.

TWO SAPONINS OF PANAX NOTOGINSENG(1)

Wu Ming-zhu

(Kunming Institute of Botany, Academia sinica)

ABSTRACT

Two dammarane-type saponins, that saponin A and saponin C have been isolated from the rhizome of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen, and have been identified as ginsenoside Rg_1 (6, 20-di-O- β -D-glucosyl-20S-protopanaxatriol), and ginsenoside- Rb_2 (20S-protopanaxadiol-3-[O- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside]-20-[O- α -L-arabinopyranosyl (1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside] respectively.